

**Description of WO0216304****Print****Copy****Contact Us****Close**

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Procedure for the production of A-Fluor-malonsäuredialkylestern the invention concerns a new, favourable procedure for the production of A fluorine malonic acid dialkyl star. intermediate products, which for example for the production of, are A-Fluor-more malonsäuredialkylester A-Fluor-acrylsäureestern (see. EP-A-203 462) to be used can. On the basis of A-Fluor-acrylsäurestern high-molecular, not-crystalline polymers are manufactured, the transparency are and softening temperatures over 10 C to exhibit.

It is already admits become that one can keep A-Fluor-ss-more ketoester on the basis of ethyl bromine fluorine acetate. In addition ethyl bromine fluorine acetate in a first reaction step with trichloroethylene n Butylphoshin is converted to the appropriate Phosphoniumsalz, which is transferred afterwards by reaction with n-butyl lithium bei-78 C into the appropriate Ylen. After acylation and soaping A fluorine ss keto esters are received (see. J. Org. Chem. one. 56,273-277 (1991)). A substantial disadvantage of this procedure is the difficult accesibility of the output products, the Mehrstufigkeit of the procedure and the necessary complex function z. B. during the handling of Phosphinen and n-butyl lithium, which require special safety-relevant measures and the execution of the reaction at low temperatures. For this reason this procedure is industrially not applicable.

Kim (see. D. Y. Kim, Synthetic Communications 2000.30 (7), 1205-1212) describes the production of A-Fluor-ss-ketoestern outgoing 2-Fluor-2-phosphonyl-1, 3dicarbonylverbindungen by splitting the phosphorus carbon connections on wet silicagel. This procedure is however likewise unsuitable for industrial procedures, since the parent compounds are expensive and since for the isolation of the products large quantities silicagel must be filtered off. In another procedure (see. DE-A-42 37,882) takes place the representation from aFluor ss dicarbonylverbindungen the formula (B) on the basis of Dicarbonylverbindungen of the formula (A) via reaction with an accumulation product from hydrogen fluoride to a tri alkyl amine at temperatures from 20 C to 100 C.

EMI2.1

With this procedure the long response times, which amount to between 24 hours and 72 hours, are unfavorable. A further disadvantage is that the product will receive only in yields from 60% to 70%.

It was now found that one A-Fluor-more malonsäuredialkylester the general formula (I),

EMI2.2

in which RI for Alkoxy with 1 to 6 carbon atoms is located and for hydrogen or Fluor stands for R, receives, if one a Dicarbonylverbindung of the general formula (II),

EMI2.3

into which RI the meaning indicated above and R3 for hydrogen, Fluor has or Chlor stands, with an accumulation product of hydrogen fluoride to a tri alkyl amine at temperatures from 103 C to 130 C under pressure converts.

In the connections of the formula (II) RI is located in particular for Methoxy or Ethoxy.

In the connections of the formula (II) g 1 is located particularly preferentially for Ethoxy.

In the connections of the formula (I) R2 is located in particular for hydrogen.

Or the remainder definitions indicated specified above in advantages ranges apply both to the output connections of the formula (II) and accordingly for the final products of the formula (I).

It is expressed surprisingly to be called that with the procedure according to invention, which is accomplished under pressure in higher yields and higher purity it will keep than while stationary with that A-Fluor-more malonsäuredialkylester to the technology described procedures, which are accomplished under normal print, since the specialist under pressure expects partial decomposition and therefore lower yields.

The procedure according to invention exhibits a set of advantages. Thus aFluor malonsäuredialkyl esters are already received after half of the response time, which is usual with well-known procedures. In the procedure according to invention the response time amounts to 12 hours during with well-known procedures 24 to 72 hours of response time is necessary (see. DE-A 42 37 892). A further advantage are the yields higher compared with conventional procedures around at least 15%. Therefore the new procedure is in particular suitable for industrial application well.

The Dicarbonylverbindungen of the general formula (II) and all other parent compounds are usual commercial products or can by simple procedures of these be made.

Used for the execution of the procedure according to invention generally accumulation products of hydrogen fluoride because of tri alkyl amines, which per mol tri alkyl amine 1 to 3 mole hydrogen fluoride contain, preferably is this relationship with 1: 1 to 2, particularly prefers with 1: 1.

As tri alkyl amines for example such are applicable, which resembles or different alkyl groups with ever 1 to 6 carbon

atoms contained. Tri alkyl amines with three equal alkyl groups are preferential. Tri ethyl amine is particularly preferential. The accumulation products of hydrogen fluoride at tri alkyl amine can be manufactured in situ by metering from tri ethyl amine to liquid hydrogen fluoride.

Alternatively the accumulation products can be received from hydrogen fluoride at tri alkyl amine in situ by metering from hydrogen fluoride to tri ethyl amine.

The reaction temperatures can be varied at the time of the execution of the procedure according to invention within a larger range. Generally one works at temperatures preferentially from 103 C to 130 C, preferably at temperatures from 104 C to 110 C, particularly at temperatures from 104 C to 107 C.

The procedure according to invention is accomplished generally under increased pressure (self-pressure). Generally one works at pressures from 1,3 to 9 bar, preferentially at pressures from 1,3 to 4 bar.

Generally for the execution of the procedure according to invention for the production of the A-Fluormalonsäuredialkylester of the general formula (I) inserts one per mol of Dicarbonylverbindungen of the formula (II) per mol of the connections of the formula (II) 1 to 4 mole of the accumulation product, preferably 3 mole.

For the execution of the procedure according to invention one proceeds generally as follows: In a pressure tight Reaktionsbehälter the accumulation product is submitted by hydrogen fluoride at tri alkyl amine. The Reaktionsbehälter is pressure tight locked and the reaction mixture on 103 C to 130 C is heated up. To this the Dicarbonylverbindungen of the general formula (II) is proportioned. The reaction mixture received thereby is after-agitated after addition. Adjusts itself a pressure from 1,3 to 9 bar. Subsequently, the reaction mixture is cooled down is eased and shifted with water. The organic phase is separated, washed sourly and distilled if necessary.

The dosing time of the Dicarbonylverbindungen of the general formula (II) amounts to generally three to nine hours, in particular five to seven hours, particularly prefers 6 hours.

After the dosage the reaction mixture generally further three to nine hours, in particular five to seven hours, particularly prefers is used further six hours agitated the procedure according to invention for example for the production of A-Fluormalonsäuredimethylester, which for example as intermediate product for the production of A-Fluor-acrylsäureestern (see. EP-A-203 462) to be used can. On the basis of A-Fluor-acrylsäureestern high-molecular, not-crystalline polymers are manufactured, the transparency are and softening temperatures over 10 C to exhibit. In addition can be used A-Fluor-more malonsäurediethylester for the production of fluorine-substituted Heterocyclen, which are for example biologically active or as intermediate products for plant protection agents from interest (see. N. Ishikawa, J. Fluorine chem. one. 1984,25,203, or EP-A 970,057).

The following examples serve the invention for the explanation. The invention is not limited however on the examples.

Manufacture examples Beispiele Fluormalonsäurediethylester (using 3 equivalents tri ethyl amine hydraulic fluoride per equivalent chlorine malonic ester)

EMI7.1

In a pressure resistant Reaktionsbehälter 455 g (3.2 mol) of the addition product are submitted by 3,2 mol tri ethyl amine with 6,4 mol hydrogen fluoride and shifted with further 326 g (3.2 mol) tri ethyl amine. The Reaktionsbehälter is pressure tight locked and the reaction mixture on 105 C is heated up. Within 6 hours 541 g become Chlormalonsäurediethylester (purity 77%; 2.1 mol) with 105 C by means of a pump meters. After terminated addition the reaction mixture is agitated further 6 hours with 105 C. Then on 40 C is cooled down, the Reaktionsbehälter is eased and to 750 g water is admitted. The organic phase is washed with 150 g 15% of iger sulfuric acid. One receives 423 g of a liquid, which contains 73% (GC-F1.) Fluormalonsäurediethylester (yield: 81 %).

Example 2 Fluormalonsäurediethylester (using 2 equivalents tri ethyl amine hydraulic fluoride per equivalent chlorine malonic ester)

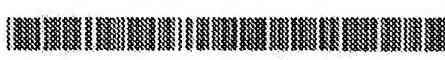
EMI7.2

In a pressure resistant Reaktionsbehälter 142 g of the addition product from 1 mol tri ethyl amine with 2 mol hydrogen fluoride are submitted and shifted with further 102 g (1 mol) tri ethyl amine. The Reaktionsbehälter is pressure tight locked and the reaction mixture on 105 C is heated up. Within 6 hours 253 g become Chlormalonsäurediethylester (purity 77%; 1 mol) with 105 C by means of a pump meters. After terminated addition the reaction mixture is agitated further 6 hours with 105 C. Then on 40 C is cooled down, the Reaktionsbehälter is eased and to 600 g water is admitted. The organic phase is washed with 100 g 15% of iger sulfuric acid. One receives 223 g of a dark liquid, which contains 74% (GC-ISTD) Fluormalonsäurediethylester (yield: 92 %).

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Februar 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/16304 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 67/307, C07B 39/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/09320**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. August 2001 (13.08.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
100 41 618.7 24. August 2000 (24.08.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).**

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÜH, Thorsten [DE/DE]; Am Blauen Berg 6, 51375 Leverkusen (DE). FIEDLER, Paul [DE/DE]; Loorweg 15, 51143 Köln (DE). WEINTRITT, Holger [DE/DE]; Louveciennestr. 91, 40764 Langenfeld (DE). WESTERKAMP, Winfried [DE/DE]; In der Fleute 121, 42389 Wuppertal (DE). REINECKE, Arndt [DE/DE]; Wilhelmstr. 26, 42781 Haan (DE).**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).**

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**

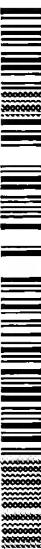
**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

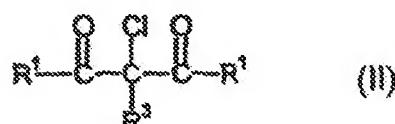
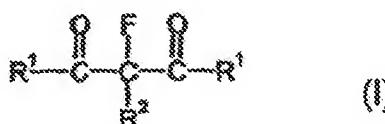
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **METHOD FOR PRODUCING ALPHA FLUOROMALONIC ACID DIALKYL ESTERS**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON  $\alpha$ -FLUOR-MALONSÄUREDIALKYLESTERN**



A1



(57) Abstract: The invention relates to a novel, advantageous method for producing  $\alpha$  fluoromalonic acid dialkyl esters of general formula (I) by reacting a compound of general formula (II) with an addition product of hydrogen fluoride and a trialkylamine, under pressure and at temperatures ranging from 103 °C to 130 °C. In formulae (I) and (II), R<sup>1</sup> represents alkoxy having 1 to 6 carbon atoms, R<sup>2</sup> represents hydrogen or fluorine, and R<sup>3</sup> represents hydrogen, fluorine or chlorine.

WO 02/16304

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein neues, vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Fluor-malonsäurediester der allgemeinen Formel (I) durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit einem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin bei Temperaturen von 103 °C unter Druck. In den Formeln (I) und (II) bedeuten R<sup>1</sup> Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Fluor, und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor oder Chlor.

Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Fluor-malonsäuredialkylestern

Die Erfindung betrifft ein neues, vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Fluor-malonsäuredialkylestern.

5

$\alpha$ -Fluor-malonsäuredialkylester sind Zwischenprodukte, die beispielsweise für die Herstellung von  $\alpha$ -Fluor-acrylsäureestern (vgl. EP-A-203 462) verwendet werden können. Ausgehend von  $\alpha$ -Fluor-acrylsäurestern werden hochmolekulare, nicht-kristalline Polymere hergestellt, die transparent sind und Erweichungstemperaturen

10

über 10°C aufweisen.

15

Es ist bereits bekannt geworden, dass man  $\alpha$ -Fluor- $\beta$ -ketoester ausgehend von Ethylbromfluoracetat erhalten kann. Dazu wird Ethyl-bromfluoracetat in einem ersten Reaktionsschritt mit tri-n-Butylphosphin zum entsprechenden Phosphoniumsalz umgesetzt, das anschließend durch Reaktion mit n-Butyllithium bei -78°C in das entsprechende Ylen überführt wird. Nach Acylierung und Verseifung werden  $\alpha$ -Fluor- $\beta$ -keto-ester erhalten (vgl. J. Org. Chem. 56, 273-277 (1991)). Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens ist die schwierige Zugänglichkeit der Ausgangsprodukte, die Mehrstufigkeit des Verfahrens und die notwendige aufwendige Arbeitsweise z.B. bei der Handhabung von Phosphinen und n-Butyllithium, die besondere sicherheits-technische Maßnahmen und die Durchführung der Reaktion bei tiefen Temperaturen erfordern. Aus diesem Grund ist dieses Verfahren großtechnisch nicht anwendbar.

20

Kim (vgl. D.Y. Kim, Synthetic Communications 2000, 30 (7), 1205-1212) beschreibt die Herstellung von  $\alpha$ -Fluor- $\beta$ -ketoestern ausgehend 2-Fluor-2-phosphonyl-1,3-dicarbonylverbindungen durch Spaltung der Phosphorkohlenstoffbindungen auf nassem Kieselgel. Dieses Verfahren ist jedoch ebenfalls für großtechnische Verfahren ungeeignet, da die Ausgangsverbindungen teuer sind und da zur Isolation der Produkte große Mengen Kieselgel abfiltriert werden müssen.

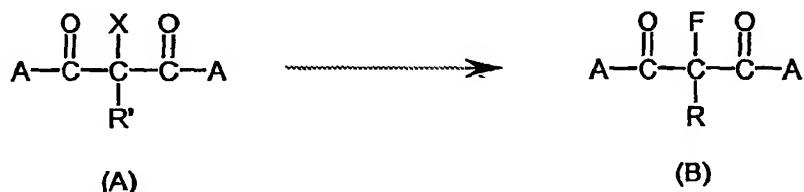
25

30

- 2 -

In einem anderen Verfahren (vgl. DE-A-42 37 882) erfolgt die Darstellung von  $\alpha$ -Fluor- $\beta$ -dicarbonylverbindungen der Formel (B) ausgehend von Dicarbonylverbindungen der Formel (A) durch Reaktion mit einem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin bei Temperaturen von 20°C bis 100°C.

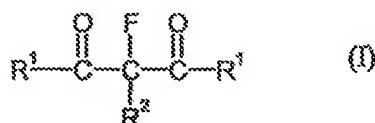
5



Nachteilig bei diesem Verfahren sind die langen Reaktionszeiten, die zwischen 24 Stunden und 72 Stunden betragen. Ein weiterer Nachteil ist, dass das Produkt nur in Ausbeuten von 60 % bis 70 % erhalten wird.

10

Es wurde nun gefunden, dass man  $\alpha$ -Fluor-malonsäuredialkylester der allgemeinen Formel (I),



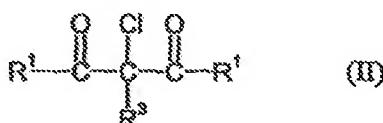
15 in welcher

$\text{R}^1$  für Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

$\text{R}^2$  für Wasserstoff oder Fluor steht,

20

erhält, wenn man eine Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel (II),



in welcher

5       $R^1$     die oben angegebene Bedeutung hat und

10      $R^3$     für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

15     mit einem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin bei Temperaturen von 103°C bis 130°C unter Druck umsetzt.

20     In den Verbindungen der Formel (II) steht  $R^1$  insbesondere für Methoxy oder Ethoxy.

25     In den Verbindungen der Formel (II) steht  $R^1$  besonders bevorzugt für Ethoxy.

30     In den Verbindungen der Formel (I) steht  $R^2$  insbesondere für Wasserstoff.

35     15    Die oben aufgeführten oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restedefinitionen gelten sowohl für die Ausgangsverbindungen der Formel (II) als auch entsprechend für die Endprodukte der Formel (I).

40     20    Es ist als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen, dass beim erfindungsgemäßen Verfahren, das unter Druck durchgeführt wird,  $\alpha$ -Fluor-malonsäuredialkylester in höheren Ausbeuten und höherer Reinheit erhalten werden als bei den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren, die unter Normaldruck durchgeführt werden, da der Fachmann unter Druck eine partielle Zersetzung und folglich niedrigere Ausbeuten erwartet.

45     25    30    Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. So werden  $\alpha$ -Fluor-malonsäuredialkyl-ester schon nach der Hälfte der Reaktionszeit erhalten, die bei bekannten Verfahren üblich ist. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Reaktionszeit 12 Stunden während bei bekannten Verfahren 24 bis 72 Stunden Reaktionszeit erforderlich sind (vgl. DE-A 42 37 892). Ein weiterer Vorteil sind die im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren um mindestens 15 % höheren Ausbeuten.

Die ertrümmerte Verstärkerplatine wird in die Abgleichschraube unter eingeschraubt. Darauf folgt die Dichtplatte mit dem Dichtring. Beide werden mit einem Schraubendreher festgezogen. Im Abgleichdienst kann die Dichtplatte von 1,3 bis 4 bar bei einer beverzogenen bei Dichtdruck von 1,3 bis 9 (Gigawatt) durchgeholt. Im Abgleichdienst werden die Dichtplatten von 1,3 bis 9 bar, beverzogen bei Dichtdruck von 1,3 bis 4 bar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchdringung des erdzündungsgemülden Verfahrens in einem größeren Bereich variieren. Im Allgemeinen sollte man bei Temperaturen von 103°C bis 130°C vorsichtigweise bei Temperaturen von 104°C bis 110°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 104°C bis 107°C.

Die Anteilsgewichtsprobleme von Fluorwasserstoffsäure in Thiohydrazin können in situ durch Zusammensetzungsmessungen an Thiohydrazin-Kümmern in derart erkannt werden, dass die Anteilsgewichtsprobleme von Fluorwasserstoffsäure in Thiohydrazin erkannt werden.

Als Trialkylzinn(II)-Komplexe bespieltweise solide in Forme, die gleiche oder ver-  
schiedene Alkylguppe mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen enthalten. Bevorzugt sind  
Trialkylamino- und die gleichen Alkylguppen. Beonders bevorzugt ist Triethyl-  
zinn.

Zur Durchführung des Erstdundungsgeräts werden im Allgemeinen Abdruckzangen eingesetzt, von Fluorwasserstoff an Triaktylimin bis 3 Male Fluorwasserstoff enthalten, wodurch es weise leicht dieces Triaktylimin bis 2, beendete bevorzugt bei 1 : 1. Verhältnis bei 1 : 1 bis 2, beendete bevorzugt bei 1 : 1.

Die Dicatbonylvibridungen der allgemeinen Formel (II) und alle anderen aus diesen hergestellten werden.

Daßher ist das neue Verfahren insbesondere für die großtechnische Anwendung gut geeignet.

Zur Durchdringung des erfordernsigen Säureanionen  $\text{Y}^{2-}$  bedarfens zur Herstellung der  $\alpha$ -Fluor-malononsäuredihydratexzter der allgemeinen Formel (1) setzt man pro Mol Dicarboxy-vestbindung den Formel (1) in Allgemeinen pro Mol der Vesbindung der Formel (2) 1 bis 4 Mole des Aldgerungsprodukts, vorzugsweise 3 Mole ein.

Zur Durchdringung des entzündungsgehemmten Verstärkers geht man in Allgemeinen wie folgt vor: In einem durchdrückten Reaktionsbehälter wird das Anfangsmaterial von Flüssigkeitsextrakt an Thialydrinum vorgetragen. Der Reaktionsbehälter wird von Flüssigkeitsextrakt an Thialydrinum vorgetragen. Der Reaktionsbehälter wird Reaktionstemperatur mit einem Wasserbad erreicht. Anschließend wird abgekühlt, das Reaktionsergebnis wird entspannt und mit Wasser versetzt. Dies organische Phasen wird abgetrennt, sauer gewaschen und gegenbenzaldehyd destilliert.

Die Debatte ist der Diskussion über die allgemeine Formel (II) bezüglich im Allgemeinen der Rechtsanwendung bis neun Stunden, insofern andere fünf bis sieben Stunden, besonders bevorzugt 6 Stunden.

Nach der Diagnose wird das Reaktivationsmuster in Allgemeinen weiter offenbar, dass Studenten, insbesondere jene bis sieben Studenten, besonders bevorzugt weitere neue Studenten, insbesondere jene bis sieben Studenten, besonders bevorzugt weitere neue Studenten generalisiert.

Das erstmals synthetisierte Vinylidene und bespielseweise zu Heterolegung von  $\alpha$ -Fluor-methacrylates eingesetzter verwendet, der bespielseweise als Zwischenprodukt für die Heterolegung von  $\alpha$ -Fluor-acrylatesen (vgl. B.R.A. 203 462) verwendet werden kann. Angepasst von  $\alpha$ -Fluor-acrylatesen werden hochreaktive, nichtdistraktive Polymeren hergestellt, die transparent sind und breite Anwendungsmöglichkeiten für die  $10^{\circ}\text{C}$  anwesenden. Außerdem können  $\alpha$ -Fluor-methacrylates zu Heterolegung von Fluor-substituierten Heterocyclen verwandt werden, die bespielseweise

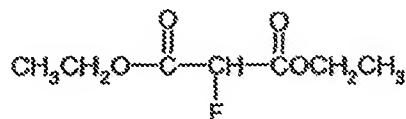
- 6 -

biologisch aktiv oder als Zwischenprodukte für Pflanzenschutzmittel von Interesse sind (vgl. N. Ishikawa, J. Fluorine Chem. 1984, 25, 203, oder EP-A 970 057).

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Erfindung ist  
5 jedoch nicht auf die Beispiele limitiert.

HerstellungsbeispieleBeispiel 1 Fluormalonsäurediethylester

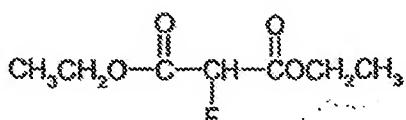
5 (unter Verwendung von 3 Äquivalenten Triethylamin Hydrofluorid pro Äquivalent  
Chlormalonester)



10 In einem druckfesten Reaktionsbehälter werden 455 g (3,2 mol) des Additions-  
produktes von 3,2 mol Triethylamin mit 6,4 mol Fluorwasserstoff vorgelegt und mit  
weiteren 326 g (3,2 mol) Triethylamin versetzt. Der Reaktionsbehälter wird druck-  
dicht verschlossen und das Reaktionsgemisch auf 105°C erhitzt. Innerhalb von 6  
Stunden werden 541 g Chlormalonsäurediethylester (Reinheit 77 %; 2,1 mol) bei  
15 105°C über eine Pumpe zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktions-  
gemisch weitere 6 Stunden bei 105°C geführt. Dann wird auf 40°C abgekühlt, der  
Reaktionsbehälter entspannt und 750 g Wasser zugegeben. Die organische Phase  
wird mit 150 g 15 %iger Schwefelsäure gewaschen. Man erhält 423 g einer  
Flüssigkeit, die 73 % (GC-Fl.) Fluormalonsäurediethylester enthält (Ausbeute:  
20 81 %).

Beispiel 2 Fluormalonsäurediethylester

25 (unter Verwendung von 2 Äquivalenten Triethylamin Hydrofluorid pro Äquivalent  
Chlormalonester)



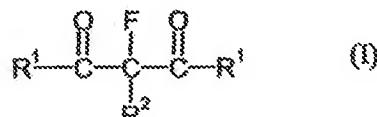
~ 8 ~

In einem druckfesten Reaktionsbehälter werden 142 g des Additionsproduktes aus 1 mol Triethylamin mit 2 mol Fluorwasserstoff vorgelegt und mit weiteren 102 g (1 mol) Triethylamin versetzt. Der Reaktionsbehälter wird druckdicht verschlossen 5 und das Reaktionsgemisch auf 105°C erhitzt. Innerhalb von 6 Stunden werden 253 g Chlormalonsäurediethylester (Reinheit 77 %; 1 mol) bei 105°C über eine Pumpe zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch weitere 6 Stunden bei 105°C geführt. Dann wird auf 40°C abgekühlt, der Reaktionsbehälter entspannt und 600 g Wasser zugegeben. Die organische Phase wird mit 100 g 15 %iger 10 Schwefelsäure gewaschen. Man erhält 223 g einer dunklen Flüssigkeit, die 74 % (GC-ISTD) Fluormalonsäurediethylester enthält (Ausbeute: 92 %).

~ 9 ~

## Patentansprüche

## 1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



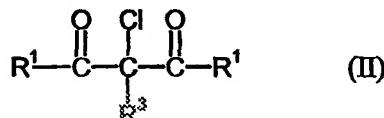
5

in welcher

**R<sup>1</sup>** für Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

10  $R^2$  für Wasserstoff oder Fluor steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel (II),



in welches

$R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat und

20  $R^3$  für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht.

mit einem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin bei Temperaturen von 103°C bis 130°C unter Druck umsetzt.

25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formeln (I) und (II) R<sup>1</sup> für Methoxy oder Ethoxy steht.

- 10 -

3. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Formeln (I) und (II) R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils für Wasserstoff stehen.
- 5 4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei Temperaturen von 103°C bis 110°C durchgeführt wird.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei 1,3 bis 9 bar durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin pro Mol Trialkylamin 1 bis 3 Mole Fluorwasserstoff enthält.
- 15 7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Trialkylamin um Triethylamin handelt.
8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man bezogen auf Verbindungen der Formel (II) 1 bis 4 Mol des Anlagerungsproduktes von Fluorwasserstoff an Trialkylamin einsetzt.
- 20 9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man zu dem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin die Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (II) innerhalb von drei bis neun Stunden zudosiert.
10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch nach der Dosierung 3 bis 9 Stunden 30 nachgerührt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ... and Application No  
PCT/EP 01/09320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C67/307 C07B39/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07B

Documentation searched other than primary documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X        | EP 0 597 329 A (BAYER AG)<br>18 May 1994 (1994-05-18)<br>claim 1; example 1   | 1-10                  |
| X        | & DE 42 37 882 A (BAYER AG)<br>11 May 1994 (1994-05-11)<br>cited in the application   | 1-10                  |
| A        | DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online!<br>Beilstein Institut zur Förderung der<br>Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am<br>Main, DE;<br>Reaction ID 243767,<br>XP002186926<br>abstract |                       |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*B\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*C\* document which may throw doubts on novelty, claimed or which is used to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*D\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*E\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*F\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*G\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*H\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*I\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

9 January 2002

Date of mailing of the International search report

25/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentbox 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 346-2040, Fax. 31 694 864 81  
Fax. (+31-70) 346-2016

Authorized officer

Janus, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

by Application No  
PCT/EP 01/09320

| Patent document cited in search report | Publication date |            | Patent family member(s) |             | Publication date |
|--|------------------|------------|-------------------------|-------------|------------------|
| EP 0597329                             | A                | 18-05-1994 | DE                      | 4237882 A1  | 11-05-1994       |
|  |                  |            | DE                      | 59305389 D1 | 20-03-1997       |
|  |                  |            | EP                      | 0597329 A2  | 18-05-1994       |
|  |                  |            | JP                      | 6219987 A   | 09-08-1994       |
|  |                  |            | US                      | 5391811 A   | 21-02-1995       |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/09320

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C67/307 C07B39/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGEGENHE HINTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Tatsa   | Bez. Anspruch Nr. |
|-----------|--|-------------------|
| X         | EP 0 597 329 A (BAYER AG)<br>18. Mai 1994 (1994-05-18)<br>Anspruch 1; Beispiel 1<br>& DE 42 37 882 A (BAYER AG)<br>11. Mai 1994 (1994-05-11)<br>in der Anmeldung erwähnt                       | 1-10              |
| X         | DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online!<br>Beilstein Institut zur Förderung der<br>Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am<br>Main, DE;<br>Reaction ID 243767,<br>XP002186926<br>Zusammenfassung | 1-10              |
| A         |  |                   |

Weitere Veröffentlichungen auf der Fortsetzung von Feld C zu  
zurückführen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Fächereinspruch zweitliefhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung bestigt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Unterschrift des Abschusses der Internationalen Recherche

9. Januar 2002

Abschussdatum des Internationalen Rechercheberichts

25/01/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde  
Europäisches Patentamt, P.O. 30138 Patentamt 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 380-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Rechtskraftiger Bezeichner

Janus, S

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Ir alle Albenzeichen  
PCT/EP 01/09320

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0597329   | A | 18-05-1994                    | DE 4237882 A1                     | 11-05-1994                    |
|  |   |                               | DE 59305389 D1                    | 20-03-1997                    |
|  |   |                               | EP 0597329 A2                     | 18-05-1994                    |
|  |   |                               | JP 6219987 A                      | 09-08-1994                    |
|  |   |                               | US 5391811 A                      | 21-02-1995                    |